

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 42 10 400 C 1**

⑤① Int. Cl. 5:
C 23 C 18/14
H 05 K 3/18
B 23 K 26/00

②① Aktenzeichen: P 42 10 400.9-45
②② Anmeldetag: 30. 3. 92
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 1. 93

DE 42 10 400 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Siemens AG, 8000 München, DE

⑦② Erfinder:
Lupp, Friedrich, Dipl.-Phys., 8000 München, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 38 40 201 A1
DE 38 26 046 A1

⑤④ Verfahren zur lokalen Kupferabscheidung aus metallorganischen Filmen

⑤⑦ Bei Verfahren, die beispielsweise mit einem Laser einen auf einem Substrat befindlichen metallorganischen Film lokal erhitzen und somit zu lokalen Kupferabscheidungen auf dem Substrat führen, ist die Herstellung eines amorphen metallorganischen Filmes wesentlich. Derartige amorphe Filme aus Kupferacetat oder aus Kupferformiat herzustellen, ist mit aufwendigen Verfahrensschritten verbunden. Eine Mischung aus beiden Substanzen, insbesondere im Verhältnis 1 : 5 (Kupferacetat : Kupferformiat), zeigt wider jeder Erwartung im metallorganischen Film weder beim Eintrocknen noch in einer längeren Zeit danach eine kristalline Ausscheidung.

DE 42 10 400 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur lokalen Abscheidung von Kupfer aus einem metallorganischen Film, wobei unter lokaler Erhitzung durch einen Laser das Kupfer auf der Oberfläche des mit dem Film belegten Substrates erzeugt wird.

Für die Herstellung von Leiterbahnen, beispielsweise auf Leiterplatten, ist eine Vielzahl von Verfahren bekannt. Insbesondere für die Reparatur von Leiterbahnen, z. B. auch auf bereits bestückten Leiterplatten wird sehr häufig ein Verfahren verwendet, bei dem Kupfer aus einem auf die Leiterplatte aufgetragenen metallorganischen Film abgeschieden wird. Der dabei erzeugte feste Film wird lokal mit einem Laser derart erhitzt, daß sich entsprechend einer vorbestimmten Struktur, die vom Laser abgefahren wird, Kupfer abscheidet. In einem nachgeschalteten Verfahrensschritt kann diese Kupferabscheidung nachträglich galvanisch oder stromlos verstärkt werden.

Als metallorganische Stoffe zur Erzeugung des entsprechenden Filmes werden hauptsächlich Kupferformiat oder Kupferacetat eingesetzt. Beide Substanzen werden jeweils auf ein Substrat, beispielsweise einen Kunststoff, aufgebracht und getrocknet. Dabei ist es notwendig, daß die jeweilige, den Film bildende Substanz amorph vorliegt. Um dies in der Praxis zu erreichen, sind jedoch teilweise sehr aufwendige Vorgehensweisen notwendig.

Kupferformiat kristallisiert in der Regel beim Trocknen aus. Kupferacetatschichten weisen nach dem Trocknen eine unten liegende dünne, amorphe Schicht auf und eine darüberliegende kristalline Schicht. In der Literatur beschriebene Methoden zur Erzeugung eines insgesamt amorphen Filmes verwenden entweder bestimmte Hilfssubstanzen und/oder eine sehr genaue Temperaturregelung für die Zeit der Abscheidung bzw. Trocknung. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß der amorphe Zustand möglichst über längere Zeit beibehalten werden muß, damit ein zeitlicher Spielraum für die nachfolgende Laserbearbeitung existiert. Die bisher bekannten Methoden zur amorphen Abscheidung der genannten Substanzen sind jedoch sehr aufwendig.

Aus der DE-A-38 26 046 ist ein Verfahren zur Herstellung von metallischen Schichten bekannt. Es wird eine Schicht aus Palladiumacetat durch die Einwirkung von Laserstrahlung thermisch zersetzt, wobei sich eine metallische Schicht aus Palladium ausbildet. Es wird erwähnt, daß eine flächenhafte Ausbildung der Schicht möglich ist, sowie eine strukturierte Ausbildung mittels einer Maske oder mittels gelenkter Laserstrahlung.

Die DE-A-38 40 201 beschreibt ein Kontaktierverfahren zur Beschichtung von Begrenzungsflächen unter Einsatz von metallorganischen Verbindungen. Die Kontaktierschicht kann beispielsweise durch ein Metall dargestellt werden.

Spezielle Hineise auf den Einsatz bzw. die Handhabung von Kupferacetat oder Kupferformiat sind den folgenden beiden Literaturstellen zu entnehmen: — 'Fast laser writing of copper and iridium lines from thin solid surface layers of metalorganic compounds'; P. Hoffmann, B. Lecohier, S. Goldoni, H. van den Bergh; Applied Surface Science 43 (1989) 54—60; Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland) und — 'Laser writing of copper lines from metalorganic films'; A. Gupta, R. Jagannathan; Appl. Phys. Lett. 51 (26), 28.12.1987, S. 2254—2256; American Institute of Physics.

Beide Literaturstellen befassen sich mit der Metall-

sierung durch Laserstrahlung aus metallorganischen Filmen. Dabei wird im Artikel von Hoffmann et al auf der Seite 55 unter Punkt 3.1. vermerkt, daß Kupferformiat nach dem Aufsprühen auch auskristallisierte, jedoch nicht so schnell wie andere Substanzen. Der Artikel von Gupta et al vermerkt auf der Seite 2254, daß eine Lösung aus Kupferformiat beim Trocknen Kristallisationserscheinungen zeigt und daß der Film kristallin und rau wirkt. Eine metallorganische Substanz bzw. ein Gemisch das beim Trocknen über längere Zeit im amorphen Zustand ist, ist aus der Literatur nicht bekannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur lokalen Kupferabscheidung aus metallorganischen Filmen bereitzustellen, wobei der metallorganische Film sich leicht aufbringen läßt, in amorphem Zustand vorliegt und diesen Zustand über längere Zeit hält.

Die Lösung dieser Aufgabe geschieht durch den Einsatz eines metallorganischen Filmes, der aus einem Gemisch von Kupferacetat und Kupferformiat hergestellt wird und einen amorphen Film auf einem Substrat bildet.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß sich ein Gemisch aus Kupferacetat und Kupferformiat leichter auf ein Substrat aufbringen läßt, als die einzelnen Substanzen für sich. Das Gemisch dieser beiden Substanzen bildet einen amorphen Film. Ein Substrat mit einem derartigen Film läßt sich zumindest mehrere Tage lang lagern, ohne daß Kristallisationsvorgänge im Film auftreten.

Neben der Notwendigkeit eines amorphen metallorganischen Filmes für lokalen Kupferabscheidungen, die mittels Laser erzeugt werden, ergibt sich somit auch der Vorteil einer variablen Weiterverarbeitungszeit.

Die bisher gängige Meinung besagte, daß beim Trocknen einer Schicht aus einem Gemisch von Kupferformiat und Kupferacetat eine Entmischung stattfindet und als Folge davon zumindest eine Substanz ausfällt bzw. über längere Zeit separiert wird und in kristallinem Zustand vorliegt. Infolge dessen würde der Einsatz einer entsprechenden Mischung als nicht sinnvoll die Erfindung verwendet entgegen der bisher gängigen Meinung ein Gemisch aus Kupferformiat und Kupferacetat und erzielt damit eine nicht vorhersehbare Wirkung. Es tritt weder beim Trocknen bzw. bei der Herstellung des Filmes noch in einer absehbaren Zeit danach eine Entmischung bzw. eine Kristallisation auf.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht ein Mischungsverhältnis zwischen Kupferacetat und Kupferformiat von 1 : 5 vor. Bei Versuchen, in denen der metallorganische Film in einem Heizschrank durch entsprechendes Eintrocknen einer jeweilig wäßrigen Lösung erzeugt wurde, hat sich dieses Mischungsverhältnis als besonders vorteilhaft erwiesen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur lokalen Kupferabscheidung aus metallorganischen Filmen auf einem Substrat mittels eines Lasers, wobei der metallorganische Film im amorphen Zustand vorliegt, insbesondere zur Ausbildung von Leiterbahnen an elektronischen Einheiten, dadurch gekennzeichnet daß der metallorganische Film aus einem Gemisch von Kupferacetat und Kupferformiat hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß das Mischungsverhältnis zwischen Kupferacetat und Kupferformiat 1 : 5 beträgt.

**Local copper@ deposition from organo-metallic film on substrate -
by forming film from mixt. of copper acetate and copper formate in
specified ratio and depositing film by laser irradiation**

Patent Number: DE4210400

Publication date: 1993-01-07

Inventor(s):

Applicant(s):

Requested Patent: ☐ DE4210400

Application Number: DE19924210400 19920330

Priority Number(s): DE19924210400 19920330

IPC Classification: B23K26/00 ; C23C18/14 ; H05K3/18

EC Classification: C23C18/14 ; H05K3/10D

Equivalents:

Abstract

For local Cu deposition from an organo-metallic film on a substrate, the film is formed from a mixt. of Cu acetate and Cu formate in a ratio of 1:5 acetate:formate. The mixt. forms an amorphous film. Deposition is caused by laser beam irradiation.

USE/ADVANTAGE - Used partic. for forming conductor tracks on printed circuit boards to electronic units. Film is easily applied, retains amorphous state over long periods.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

19) Federal Republic of Germany

[crest]

12) Patent

German Patent Office

10) DE 42 10 400 C1

51) Int. Cl.⁵:

C 23 C 18/14

H 05 K 3/18

B 23 K 26/00

21) Reference no.: P 42 10 400.9-45

22) Application date: March 30, 1992

43) Disclosure date: --

45) Publication date of
patent conferral: January 7, 1993

Objections may be filed within 3 months of the publication of the patent conferral.

73) Patent holder:

Siemens AG, 8000 Munich, Germany

72) Inventor:

Lupp, Friedrich, Dipl.-Phys., 8000 Munich, Germany

56) Patents reviewed in assessing patentability:

DE 38 40 201 A1

DE 38 26 046 A1

54) Method for local copper deposition from metal-organic films

57) In methods in which a metal-organic film on a substrate is locally heated, for example using a laser for the local deposition of copper on the substrate, the production of an amorphous metal-organic film is essential. The method for producing such amorphous films from copper acetate or copper formate involves costly steps. Contrary to all expectations, mixing both substances, particularly at a ratio of 1:5 (copper acetate : copper formate) to produce such a metal-organic film shows no sign of crystallization either upon drying or for long periods thereafter.

[left margin]

DE 42 10 400 C1

Description

The invention involves a method for local copper deposition from a metal-organic film on a substrate, whereby the deposition of the copper on the surface of the film-coated substrate is achieved by local laser irradiation.

A multiplicity of methods for forming conductor tracks, for example on printed circuit boards, is already known. In particular, a method in which copper is deposited from a metal organic film applied to the circuit board is quite frequently used to repair conductor tracks, e.g. on already pre-printed circuit board assemblies. The solid film produced in that particular method is locally heated using a laser so that copper is deposited according to a pre-determined structure produced by the laser. In a subsequent step in that method, this copper deposit can later be reinforced either galvanically or without electricity.

The metal-organic materials usually used to produce the corresponding film are copper formate or copper acetate. Both substances are applied to a substrate, for example a plastic, and then dried. In such a process, it is essential that each substance forming the film be amorphous. However, some of the procedures required to achieve this are in practice quite costly.

→ Copper formate normally crystallizes upon drying. Copper acetate layers have a thin, amorphous bottom layer and a top crystalline layer later upon drying. Methods for producing a completely amorphous film, as described in the literature, use either certain aid substances and/or extremely exact temperature control for both the separation and drying phases. In this context it must be mentioned that the amorphous state must preferably be retained for a long period so that there is enough time for the subsequent laser treatment. However, the methods known until now for the amorphous separation of the above-mentioned substances are very costly.

A method for manufacturing metallic layers is known from patent DE-A-38 26 046. A layer of palladium acetate is thermally disintegrated through laser irradiation, forming a metallic layer of palladium. It is mentioned that it is possible to form an extensive layer, and a structured layer as well by means of a mask or controlled laser irradiation.

Patent DE-A-38 40 201 describes a contacting method for coating periphery surfaces using organic compounds. The contact layer can be produced using a metal, for example.

Special instructions for using and handling copper acetate and copper formate can be found in the following literature: - 'Fast laser writing of copper and iridium lines from thin solid surface layers of metalorganic compounds'; P. Hoffmann, B. Lecohier, S. Goldoni, H. van den Bergh; Applied Surface Science 43 (1989) 54 - 60; Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland) and - 'Laser writing of copper lines from metalorganic films'; A. Gupta, R. Jagannathan; Appl. Phys. Lett. 51 (26), 12/28/87, page 2254 - 2256; American Institute of Physics.

Both pieces of literature involve metallization from metal-organic films using laser irradiation. In this context, the article by Hoffmann et al notes on page 55 under point 3.1. that

copper formate also crystallizes after being sprayed on, but not as quickly as other substances. The article by Gupta et al notes on page 2254 that a solution of copper formate shows signs of crystallization upon drying and that the film appears crystalline and rough. A metal-organic substance or a mixture that retains its amorphous state for a long period after drying is not known from the literature.

The task of the present invention is to provide a method for the local deposition of copper from metal-organic films, in which the metal-organic film is easy to apply, is in an amorphous state, and retains its amorphous state over long periods.

This task is solved through the use of a metal-organic film produced from a mixture of copper acetate and copper formate, which forms an amorphous film on a substrate.

The invention is based on the knowledge that a mixture of copper acetate and copper formate can be more easily applied to a substrate than the individual substances by themselves. The mixture of these two substances forms an amorphous film. A substrate with such a film can be stored for at least several days without crystallization processes appearing in the film.

Aside from providing the amorphous metal-organic film required for local copper deposition using lasers, the advantage of this method is a more variable processing time.

Until now it was believed that a layer of a mixture of copper formate and copper acetate separated upon drying, as a result of which at least one of the substances was eliminated or separated over longer periods and appeared in crystalline form. For this reason, the use of a corresponding mixture was believed to be disadvantageous. Contrary to the opinion that was prevalent until now, the invention uses a mixture of copper formate and copper acetate and achieves an unexpected effect. Neither separation nor crystallization occurs during the production of the film, nor for a short time thereafter.

One advantageous implementation of the invention calls for a 1 : 5 ratio of copper acetate to copper formate. This mixture ratio has proven to be particularly advantageous in experiments in which the metal-organic film was produced by drying a corresponding watery solution in a heating oven.

Patent Claims

1. Method for local copper deposition from a metal-organic film on a substrate by means of a laser, whereby the metal-organic film is in an amorphous state, particularly for forming conductor tracks on electronic units, **characterized in that** the metal-organic film is produced from a mixture of copper acetate and copper formate.
2. Method according to claim 1, characterized in that the ratio of copper acetate to copper formate is 1 : 5.